

N61  
102

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the inorganic strengthening polyamide resin constituent which consists of the polyamide resin and the inorganic reinforcements other than a polycapramide resin and a polycapramide resin. In detail, the constituent of this invention is related with the inorganic strengthening polyamide resin constituent which is excellent in rigidity and intensity, and is excellent in mold-goods appearance (mirror-plane surface gloss, crimp side uniform-surface nature). It is especially suitable for automobile exterior parts or door mirror parts.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Generally, polyamide resin is excellent in a mechanical property, thermal resistance, shock resistance, and chemical resistance, and is widely used for autoparts, electrical machinery parts, electronic parts, home miscellaneous goods, etc. Rigidity, intensity, and thermal resistance of polyamide resin which added the inorganic reinforcement which makes a glass fiber representation especially improving sharply, and improving in proportion to an addition about rigidity especially is known. However, if reinforcements, such as a glass fiber, are added in large quantities with 50 - 70 % of the weight for the purpose of rigidity and the improvement in on the strength to polyamide resin, mold-goods appearance (mirror-plane surface gloss, crimp side uniform-surface nature, etc.) will fall to a degree very much, and goods value will be spoiled remarkably. Then, as a method of raising mold-goods appearance, adding a non-crystalline polymer to crystalline polyamide resin is proposed. (For example, a publication-number No. 140265 [ two to ] official report, JP,3-9952,A, JP,3-269056,A, JP,4-202358,A)

[0003] However, by these methods, good mirror-plane surface gloss and crimp side uniform-surface gloss are not acquired. Moreover, the half-aromatic-polyamide resin (MXD-6) was high-filled up with Nylon 66, the glass fiber, and the mica, and although the method (for example, JP,1-263151,A) of raising intensity and rigidity was learned, when mold-goods appearance good even when it is necessary to raise the die temperature at the time of fabrication to the elevated temperature of no less than 135 degrees C in this case or and raises to an elevated temperature was not acquired, it was.

#### [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, even if this invention adds reinforcements, such as a glass fiber, in large quantities with 50 % of the weight or more for the purpose of intensity and rigid improvement to polyamide resin, let it be a technical problem to satisfy intensity and rigidity simultaneously, without mold-goods appearance falling, and for the die temperature at the time of fabrication to make it offer of good mold goods attained below 100 degrees C.

#### [0005]

[Means for Solving the Problem] When the reference value which blends the polyamide resin and the inorganic reinforcements other than a polycapramide resin and a polycapramide resin by the specific ratio, and the inorganic strengthening polyamide resin after melting mixture satisfies the melt index value more than a certain constant value as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the

above-mentioned technical problem, and has a thermal property is satisfied, this invention person etc. finds out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete this invention.

[0006] Namely, the crystalline polyamide resin to which this invention makes \*\*(A) polycapramide resin a principal component, (B) It is a constituent containing the polyamide resin and (C) inorganic reinforcements other than (A). Melt flow indices (MFI) 0.05% [ of moisture regains of a constituent ] or less are 4.0g / 10 minutes or more. It measures with a differential scanning calorimeter (DSC). and temperature fall crystallization temperature (TC2) The polyamide resin constituent characterized by being <=185 degree C, (TC2) (C) inorganic reinforcement \*\* A glass fiber (C-1), a milled fiber (C-2), and/or a needlelike straw strike night, And (C-3) a polyamide resin constituent given [ containing the plate crystal / aforementioned ] in \*\*, \*\* The polyamide resin constituent given [ aforementioned ] in \*\* given polyamide resin other than (B) and (A) is half-aromatic amorphous polyamide resin, \*\* The polyamide resin constituent given [ aforementioned ] in \*\* with which the compounding ratio of the (A) component and the (B) component is satisfied of  $0.25 < (B)/(A) \leq 1$ , the compounding ratio of \*\* each component, and loadings are the polyamide resin constituents given [ aforementioned ] in \*\* which satisfies the following formula.

It is 30 % of the weight  $\leq (A)+(B) \leq 55$  % of the weight 8 % of the weight  $\leq (B) \leq 18$  % of the weight 20 % of the weight  $\leq (C-1) \leq 40$  % of the weight 8 % of the weight  $\leq (C-2) \leq 25$  % of the weight 8 % of the weight  $\leq (C-3) \leq 25$  % of the weight 45 % of the weight  $\leq (C-1)+(C-2)+(C-3) \leq 70$  % of the weight.

[0007]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. Although the (A) component in this invention is a polycapramide resin obtained according to the polycondensation of the epsilon caprolactam usually called nylon 6 and the relative viscosity by 96%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> measurement of the molding material usually used well is 2.3 or more, the relative viscosity in the case of using it for this this invention has the desirable range of 1.7-2.2. The ranges especially of a desirable thing are 1.9-2.1. In addition, preferably, since toughness nature falls, since the mold-goods appearance which a fluidity falls and is made into the purpose will not be acquired if 2.2 is exceeded, it is not desirable at less than 1.7. However, it is more realistic to regulate the melt flow index of inorganic strengthening polyamide resin rather than it regulates the relative viscosity of nylon 6.

[0008] Polyamide resin other than the polycapramide resin of the (B) component in this invention is polymers obtained from an adipic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, a trimethyl hexamethylenediamine, a hexamethylenediamine, a meta key silylene diamine, an epsilon caprolactam, etc. As an example, a hexamethylenediamine, an adipic-acid polymer and a hexamethylenediamine, and a terephthalic-acid polymer, A hexamethylenediamine, an isophthalic-acid polymer and a hexamethylenediamine, a terephthalic acid, and an isophthalic-acid polymer, A hexamethylenediamine, a terephthalic acid and an adipic-acid polymer, a hexamethylenediamine, a terephthalic acid, and an epsilon-caprolactam polymer, A meta key silylene diamine, an adipic-acid polymer and a trimethyl hexamethylenediamine, and a terephthalic-acid polymer, A trimethyl hexamethylenediamine, a terephthalic acid, and an epsilon-caprolactam polymer, A trimethyl hexamethylenediamine, a terephthalic acid, an isophthalic-acid polymer, A terephthalic acid and an isophthalic acid, a hexamethylenediamine, and the copolymer of an epsilon caprolactam, Polyamide resin, such as a copolymer of a meta key silylene diamine, a terephthalic acid and an isophthalic acid, and an epsilon caprolactam, is mentioned, and it sets to this invention. It is not limited especially although half-aromatic amorphous polyamide resin with either a diamine component or an aromatic dicarboxylic-acid component is desirable. Although especially the relative viscosity of these polyamide resin is not limited, desirable ranges are 1.8-2.4.

[0009] (A) The sum total addition of a component and the (B) component is 30 - 55 % of the weight, and is 35 - 50 % of the weight preferably. Moreover, although especially limitation does not have the blending ratio of coal of the (A) component and the (B) component, the addition of the (B) component to the sum total addition of the (A) component and the (B) component has 8 - 18 desirable % of the weight. (B) If there are many additions of the (B) component on the contrary, if there are few additions

of a component, good mold-goods appearance will not be acquired, but crystal solidification of mold goods becomes bad, at the time of fabrication, poor mold release will arise or the rigidity between heat will fall. Moreover, as for the compounding ratio of the (A) component and the (B) component, in this invention, it is desirable to satisfy the following formula.

$0.25 < (B) / (A) \leq 1$  [0010] They are an inorganic reinforcement with fibrous inorganic reinforcements, such as a glass fiber, a needlelike straw strike, a whisker, a carbon fiber, and a ceramic fiber, a silica, an alumina, talc, a kaolin, a quartz, glass, a mica, graphite, etc. as a (C) component in this invention, are an inorganic reinforcement, and powdered as an example, and \*\*\*\*\*. As a desirable inorganic reinforcement, a glass fiber (C-1), powdered glass (milled fiber) and/or a needlelike straw strike night (C-2), a mica, talc, a kaolin (C-3), etc. are mentioned. These inorganic reinforcements can also carry out combined use of use or the two sorts or more independently. Moreover, these inorganic reinforcements may use that by which amino silanizing is generally carried out as coupling agent, when using it for the reinforcement of polyamide resin.

[0011] As the aforementioned (C-1) glass fiber, a mean particle diameter is about 4-20micro, cut length is about 3-6mm, and a very general thing can be adopted. The glass fiber mean fiber length in mold goods becomes short at a processing process (an extrusion process and forming cycle), and is set to about 150-300micro. Generally as coupling agent in the case of using it for the reinforcement of polyamide resin, amino silanizing is carried out. As an amount of reinforcements of a glass fiber, it is 20 - 40 % of the weight, and is 25 - 35 % of the weight preferably. If it is less than 20 % of the weight and intensity and rigidity will exceed 40 % of the weight on the contrary low, since good mold-goods appearance will be hard to be acquired, it is not desirable.

[0012] The milled fiber of the above (C-2) shortens the length of the glass fiber of (C-1), and a mean particle diameter is about 4-20micro, cut length is about 35-80micro, and since it does not almost become short at a processing process (an extrusion process and forming cycle), the fiber length in mold goods is about 30-75micro. Moreover (C-2), a mean particle diameter is about 3-40micro, and the mean fiber length of a needlelike straw strike night is an about 20-80micro straw strike night. The addition of these (C-2) is 10 - 20 % of the weight preferably eight to 25% of the weight. Since good mold-goods appearance will be hard to be acquired if it is less than 8 % of the weight and intensity and rigidity will exceed 25 weights on the contrary low, it is not desirable.

[0013] Talc, a mica, non-calcinated clay, etc. are mentioned and, as for the plate crystal of the above (C-3), the configuration shows a form like UROKO of a fish. An addition is 10 - 20 % of the weight preferably eight to 25% of the weight. Since good mold-goods appearance will be hard to be acquired if it is less than 8 % of the weight, and intensity and rigidity will be low and will exceed 25 % of the weight on the contrary, it is not desirable. Especially the mica excels intensity and the rigid field in in addition (C-3) also in the plate crystal.

[0014] The loadings of the reinforcement of this invention (C) component are 45 - 70 % of the weight, and are 55 - 65 % of the weight preferably. If intensity and rigidity become low and less than 45% of the weight of a case comes above 70 % of the weight on the contrary, good mold-goods appearance will not be acquired and will fall also about intensity. When the inside of the (C) component of this invention (C-1) adds [ 8 - 25 % of the weight (C-3) ] 20 to 40% of the weight and (C-2) adds by 8 - 25% of the weight of within the limits, on-the-strength rigidity is excellent and, moreover, mold-goods surface appearance (mirror-plane surface gloss crimp side uniform-surface nature) is excellent.

[0015] Furthermore, it is required for the temperature fall crystallization temperature (TC2) which the melt flow indices in 0.05% or less are 4.0g / 10 minutes or more, and the moisture regain of the inorganic strengthening polyamide resin of this invention measured with the differential scanning calorimeter (DSC) to be  $\leq (TC2)$  185 degree C. A melt flow index is JIS. It is the value measured by the 275 degree-Cx2160g load according to K-7210. Moreover, measurement of temperature fall crystallization temperature (TC2) was measured by making the temperature lower to 100 degrees C the speed for 10-degree-C/, after carrying out the temperature up to 300 degrees C in 20-degree-C programming rate for /under the nitrogen air current and holding for 5 minutes at the temperature using a differential scanning calorimeter (DSC). When melt flow indices are 4.0g / less than 10 minutes, good

mold-goods appearance is not acquired. If the with a relative viscosity of 2.3 or more crystalline polyamide resin usually used well is used in order for a melt flow index to obtain 4.0g / inorganic strengthening polyamide resin constituent for 10 minutes or more, the range of the aforementioned melt flow index is not reached (4.0g / less than 10 minutes), but prescription of adding the chain cutting agent of polyamide resin at the time of compound processing, using the crystalline polyamide resin of super-hypoviscosity (relative viscosity 1.7-2.2) may be adopted. As a chain cutting agent (it is also called an adhesiveness-reducing agent) of the aforementioned polyamide resin, although an aliphatic dicarboxylic acid, an aromatic dicarboxylic acid, etc. are effective and oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a phthalic acid, a terephthalic acid, etc. are specifically mentioned, it is not limited especially. Moreover, as for the addition, the melt flow index of this invention constituent becomes in 4.0g / 10 minutes or more before and behind 0.1 - 3 weight section to a total of 100 weights sections of the (A)+(B)+(C) component of this invention. However, the effect of a chain cutting agent changes with compound processing conditions, and an effect is excellent, so that the polymer residence time at the time of a compound is so long that a working temperature is high with a natural thing. Usually, the polymer residence time at within the limits of 240-300 degrees C and the time of a compound has [ a compound working temperature ] less than 15 - 60 common seconds. Furthermore, when temperature fall crystallization temperature (TC2) does not satisfy <=(TC2) 185 degree C, it originates in the crystallization speed of a constituent and good mold-goods appearance is not acquired.

[0016] Moreover, to the inorganic strengthening polyamide resin constituent of this invention, a heat-resistant stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a light stabilizer, a plasticizer, lubricant, a crystalline-nucleus agent, a release agent, an antistatic agent, a flame retarder, a pigment, a color, or other type polymer can be added if needed.

[0017] As a method of obtaining the constituent of this invention, after blending in order of arbitrary combination at the above-mentioned rate of a compounding ratio, melting mixture of the (A) (B) (C) component mentioned above and others is carried out. The melting mixture method is possible also for one method of well-known to this contractor, and can use a single screw extruder, a biaxial extruder, a kneader, a Banbury mixer, a roll, etc. for him. It is desirable to use a biaxial extruder especially. Moreover, it is not limited although supplying from the side mouth of a biaxial extruder is desirable as for the glass fiber which is easy to damage at the time of extrusion, a needlelike straw strike, etc.

[0018]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not restricted at all by these examples. Moreover, each property and physical-properties value which were shown in the following examples and the example of comparison were measured by the following test method.

[0019] 1) Relative viscosity (sulfuric-acid solution method) : JIS According to K-6810, it measured in the 96%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

2) Tensile strength : ASTM It measured according to D-638.

3) Modulus of elasticity in tension : ASTM It measured according to D-638.

4) Specular gloss : use the metal mold of 100x100x3mmt of a mirror finish, create mold goods at the resin temperature of 280 degrees C, and 80 degrees C of die temperatures, and it is JIS. The glossiness of 60 incident angles was measured according to Z-8714. (Glossiness is so good that a numeric value is high)

The judgment was performed by more than glossiness 92:O, glossiness 91-75:\*\*, and less than [ glossiness 74 ]:x.

5) Crimp side uniform-surface nature : the metal mold (although the plan is shown in drawing 1 , in drawing 1 , the slash section is a portion in which a resin is not inserted) of the tabular by which crimp processing was carried out was used, it fabricated at the resin temperature of 85 degrees C, and 80 degrees C of die temperatures, and the front-face nature of a crimp side was judged after creating the mold goods of thickness 2.5mmt with the naked eye.

criterion; -- O mark: -- the rear spring supporter of crimp imprint nature is good on the whole surface,

and there is no uneven brightness

\*\* mark: Crimp imprint nature differs partially and there is slight uneven brightness.

x mark: Crimp imprint nature differs greatly partially and uneven brightness is \*\* remarkably. It cannot be used as \*\*\*\*\*.

[0020] Nylon 66, hexamethylene terephthalate / hexamethylene isophthalate (6T / 6I resin), the trimethyl hexamethylenediamine, the terephthalic acid, and the epsilon-caprolactam polymer (TMD-T resin) were used as polyamide resin other than crystalline polyamide resin using the nylon 6 with which relative viscosity differs as examples 1-4, the example 1 of comparison - 4 crystallinity polyamide resin. Moreover, as an inorganic reinforcement, REV-8 made from Japanese Glass fiber (13micro of diameters of fiber, 70micro of mean fiber length, coupling-agent amino silane) was used for the commercial glass fiber (RESby Nippon Sheet Glass Co., Ltd. 03 T-TP64 T) as use and a milled fiber. Moreover, as a needlelike straw strike, M-325S made from REPUKO (18micro of mean particle diameters, average aspect ratio 20) were used for NYGLOS-8 (8micro of diameters of average fiber, 130micro of mean fiber length) of NYCO as a mica of use and a plate crystal. In addition, it added each the 0.4 sections of montanoic acid calcium as a release agent, the compound was carried out after mixture using the 35phi biaxial extruder by 270 degrees C of cylinder temperatures, and screw-speed 70rpm by the composition shown in Table 1, and the pellet was created. The obtained pellet evaluated the property variously after dryness until it became 0.05% or less of moisture regains in the hot air drying equipment. An evaluation result is shown in Table 1.

[0021]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ナイロン6 (相対粘度 2.0)	26	26			34	28		
ナイロン6 (相対粘度 2.3)			26	28			30	
ナイロン6 (相対粘度 2.6)								26
ナイロン66						12		
6T/6I *1)	14		14	12	6			14
TMD-T/6 *2)		14					10	
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30	60	30
ミルドファイバー		15						15
針状ワラストナイト	15		15	10	15	15		
タルク		15	15		15			15
マイカ	15			20		15		
セバジン酸(減粘剤)			0.6	0.5				
メルトフローインデックス (g/10分)	5.3	4.8	8.6	12.5	5.5	5.5	3.7	2.3
降温結晶化温度(TC2) (°C)	176	183	180	179	190	234	186	180
引張強度 (MPa)	169	178	178	176	183	172	206	159
引張弾性率 (GPa)	18.5	19.0	19.1	18.6	19.2	18.6	21.6	19.4
鏡面光沢度	95(O)	96(O)	96(O)	98(O)	80(△)	40(x)	35(x)	76(△)
シボ面均一表面性	O	O	O	O	△	x	x	x

\* 1) 6T/6I : ヘキサメチレンテレフタレート/ヘキサメチレンイソフタレート(エムスジャパン株製 グリボリーG21)

\* 2) TMD-T/6 : トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とε-カプロラクタム重合体

[0022]

[Effect of the Invention] The polyamide resin constituent of this invention can supply the resin constituent which is excellent in intensity and rigidity, and is excellent in mold-goods appearance (mirror-plane surface gloss and crimp side uniform-surface nature) by consisting of a constituent containing the polyamide resin and the inorganic reinforcements other than a polycapramide resin and a polycapramide resin, and limiting the temperature fall crystallization temperature (TC2) measured with the melt flow index and differential scanning calorimeter (DSC) of a constituent. The polyamide resin

constituent of this invention which has such an outstanding performance can be used suitable for engineering-plastics uses, such as an automotive application, and electrical machinery, an electronic-parts use.

---

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000154316 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 06 . 00**

(51) Int. Cl

**C08L 77/02**  
**C08K 3/00**  
**C08K 7/10**  
**C08K 7/14**  
**C08L 77/06**

(21) Application number: **11260540**

(71) Applicant: **TOYOB0 CO LTD**

(22) Date of filing: **14 . 09 . 99**

(72) Inventor: **HIRAMATSU TOSHIO**  
**TAMURA TSUTOMU**  
**TAKEUCHI MANABU**

(30) Priority: **17 . 09 . 99 JP 10262763**

**(54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an inorganic reinforced polyamide resin having excellent strength/rigidity and excellent appearance of molding product (mirror plane surface gloss and uniformity of surface of grain face).

**SOLUTION:** This composition comprises (A) a crystalline

polyamide resin consisting essentially of a polycaproamide resin, (B) a polyamide resin except the component A and (C) an inorganic reinforcing material and has  $\leq 4.0$  g/10 minutes melt flow index(MFI) and a crystallization temperature (TC2) of temperature drop measured by a differential scanning calorimeter(DSC) of (TC2)  $\leq 185^{\circ}\text{C}$ .

**COPYRIGHT:** (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-154316  
(P2000-154316A)

(43)公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク〇(参考)
C 08 L 77/02		C 08 L 77/02	
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
7/10		7/10	
7/14		7/14	
C 08 L 77/06		C 08 L 77/06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平11-260540
(22)出願日	平成11年9月14日(1999.9.14)
(31)優先権主張番号	特願平10-262763
(32)優先日	平成10年9月17日(1998.9.17)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72)発明者	平松 俊夫 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(72)発明者	田村 勉 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(72)発明者	竹内 学 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】強度・剛性が優れかつ成形品外観(鏡面表面光沢およびシボ面均一表面性)の優れる無機強化ポリアミド樹脂を提供すること。

【解決手段】(A)ポリカブロミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂、(B)(A)以外のポリアミド樹脂および(C)無機強化材を含有する組成物であつて、組成物の水分率0.05%以下でのメルトフローインデックス(MFI)が4.0g/10分以上であり、かつ示差走査熱量計(DSC)で測定し降温結晶化温度(TC2)が、(TC2)≤185°Cであることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカプラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂、(B) (A)以外のポリアミド樹脂および(C)無機強化材を含有する組成物であって、組成物の水分率0.05%以下でのメルトフローインデックス(MFI)が4.0g/10分以上であり、かつ示差走査熱量計(DSC)で測定し降温結晶化温度(TC2)が、(TC2)≤185°Cであることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 (C)無機強化材が、(C-1)ガラス繊維、(C-2)ミルドファイバーおよび/または針状ワラストナイト、および(C-3)板状晶を含有している請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 (B) (A)以外のポリアミド樹脂が半芳香族非晶性ポリアミド樹脂である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 (A)成分と(B)成分との配合比が下記式を満足する請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

$$0.25 < (B) / (A) \leq 1$$

【請求項5】各成分の配合比、配合量が下記式を満足する請求項2記載のポリアミド樹脂組成物。

$$30\text{重量\%} \leq (A) + (B) \leq 55\text{重量\%}$$

$$8\text{重量\%} \leq (B) \leq 18\text{重量\%}$$

$$20\text{重量\%} \leq (C-1) \leq 40\text{重量\%}$$

$$8\text{重量\%} \leq (C-2) \leq 25\text{重量\%}$$

$$8\text{重量\%} \leq (C-3) \leq 25\text{重量\%}$$

$$4.5\text{重量\%} \leq (C-1) + (C-2) + (C-3) \leq 7$$

$$0\text{重量\%}$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカプラミド樹脂、ポリカプラミド樹脂以外のポリアミド樹脂および無機強化材からなる無機強化ポリアミド樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明の組成物は、剛性・強度に優れ、かつ成形品外観(鏡面表面光沢、シボ面均一表面性)に優れる無機強化ポリアミド樹脂組成物に関する。特に自動車外装部品やドアミラー部品に適するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般にポリアミド樹脂は、機械的特性、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性に優れ、自動車部品、電機部品、電子部品、家庭雑貨等に広く使用されている。なかでもガラス繊維を代表とする無機強化材を添加したポリアミド樹脂は、剛性、強度、耐熱性が大幅に向上し、特に、剛性に関しては添加量に比例して向上することが知られている。しかしながら、ポリアミド樹脂に剛性、強度向上を目的にガラス繊維等の強化材を50~70重量%と大量に添加すれば、成形品外観(鏡面表面光沢、シボ面均一表面性等)が極度に低下し、商品価値が著しく損なわれる。そこで成形品外観を向上させる方法として、結晶性ポリアミド樹脂に非晶性樹脂を添加すること

が提案されている。(例えば、特開平2-140265号公報、特開平3-9952号公報、特開平3-269056号公報、特開平4-202358号公報)

【0003】しかし、これらの方法では良好な鏡面表面光沢、シボ面均一表面光沢は得られない。また、半芳香族ポリアミド樹脂(MXD-6)にナイロン66・ガラス繊維・マイカを高充填し、強度・剛性を上げる方法(例えば、特開平1-263151号公報)が知られているが、この場合、成形時の金型温度を135°Cもの高温に上げる必要があったり、高温に上げた場合でも良好な成形品外観が得られない場合もあった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はポリアミド樹脂に強度・剛性向上を目的にガラス繊維等の強化材を50重量%以上と大量に添加しても、成形品外観が低下せずに強度・剛性を同時に満足させ、かつ成形時の金型温度が100°C以下で良好な成形品の提供を可能にならしめることを課題とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために銳意研究した結果、ポリカプラミド樹脂、ポリカプラミド樹脂以外のポリアミド樹脂および無機強化材を特定の比率で配合し、溶融混合後の無機強化ポリアミド樹脂が、ある一定値以上のメルトインデックス値を満足し、かつ熱的性質がある基準値を満足した時に、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、①(A)ポリカプラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂、(B)(A)以外のポリアミド樹脂および(C)無機強化材を含有する組成物であって、組成物の水分率0.05%以下でのメルトフローインデックス(MFI)が4.0g/10分以上であり、かつ示差走査熱量計(DSC)で測定し降温結晶化温度(TC2)が、(TC2)≤185°Cであることを特徴とするポリアミド樹脂組成物、②(C)無機強化材が、(C-1)ガラス繊維、(C-2)ミルドファイバーおよび/または針状ワラストナイト、および(C-3)板状晶を含有している前記①記載のポリアミド樹脂組成物、③(B)(A)以外のポリアミド樹脂が半芳香族非晶性ポリアミド樹脂である前記①記載のポリアミド樹脂組成物、④(A)成分と(B)成分との配合比が $0.25 < (B) / (A) \leq 1$ を満足する前記①記載のポリアミド樹脂組成物、⑤各成分の配合比、配合量が下記式を満足する前記②記載のポリアミド樹脂組成物である。

$$30\text{重量\%} \leq (A) + (B) \leq 55\text{重量\%}$$

$$8\text{重量\%} \leq (B) \leq 18\text{重量\%}$$

$$20\text{重量\%} \leq (C-1) \leq 40\text{重量\%}$$

$$8\text{重量\%} \leq (C-2) \leq 25\text{重量\%}$$

$$8\text{重量\%} \leq (C-3) \leq 25\text{重量\%}$$

4.5重量%≤(C-1)+(C-2)+(C-3)≤7.0重量%である。

### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明における(A)成分は、通常ナイロン6と呼ばれる $\epsilon$ -カプロラクタムの重縮合によって得られるポリカブロミド樹脂であり、通常よく用いられている成形材料の9.6% - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>測定による相対粘度は2.3以上であるが、本発明に使用する場合の相対粘度は、1.7~2.2の範囲が好ましい。特に好ましいのは1.9~2.1の範囲である。なお、1.7未満ではタフネス性が低下するため好ましくなく、2.2を越えると流动性が低下し、目的とする成形品外観が得られないので好ましくない。しかし、ナイロン6の相対粘度を規制するより無機強化ポリアミド樹脂のメルトフローインデックスを規制する方が現実的である。

【0008】本発明における(B)成分のポリカブロミド樹脂以外のポリアミド樹脂とは、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、 $\epsilon$ -カプロラクタム等より得られる重合体である。具体例としては、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸およびイソフタル酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸および $\epsilon$ -カプロラクタム重合体、メタキシリレンジアミンとアジピン酸重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸と $\epsilon$ -カプロラクタム重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸重合体、テレフタル酸およびイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンおよび $\epsilon$ -カプロラクタムの共重合体、メタキシリレンジアミンとテレフタル酸およびイソフタル酸と $\epsilon$ -カプロラクタムの共重合体等のポリアミド樹脂が挙げられ、本発明においては、ジアミン成分又はジカルボン酸成分のいずれかが芳香族である半芳香族非晶性ポリアミド樹脂が好ましいが特に限定されるものではない。これらのポリアミド樹脂の相対粘度は、特に限定されるものではないが、好ましい範囲は1.8~2.4である。

【0009】(A)成分と(B)成分の合計添加量は、3.0~5.5重量%であり、好ましくは3.5~5.0重量%である。また、(A)成分と(B)成分の配合割合は特に限定はないが、(A)成分と(B)成分の合計添加量に対する(B)成分の添加量は8~1.8重量%が好ましい。(B)成分の添加量が少ないと良好な成形品外観が得られず、反対に(B)成分の添加量が多いと成形品の結晶固化が悪くなり、成形時に離型不良が生じたり熱間

剛性が低下したりする。また、本発明においては(A)成分と(B)成分との配合比は下記式を満足することが好ましい。

$$0.25 < (B) / (A) \leq 1$$

【0010】本発明における(C)成分としては無機強化材であり、具体例としては、ガラス繊維、針状ワラスト、ウイスカー、カーボン繊維、セラミック繊維などの繊維状無機強化材、シリカ、アルミナ、タルク、カオリン、石英、ガラス、マイカ、グラファイトなどの粉末状の無機強化材やが挙げられる。好ましい無機強化材としては、ガラス繊維(C-1)、粉末状ガラス(ミルドファイバー)および/または針状ワラストナイト(C-2)、マイカ、タルク、カオリン(C-3)等が挙げられる。これらの無機強化材は、単独で使用または2種以上を併用使用することもできる。また、これらの無機強化材は、ポリアミド樹脂の強化材に使用する場合、表面処理剤として一般的にアミノシラン処理されているものを使用してもよい。

【0011】前記(C-1)ガラス繊維としては、平均粒径は4~20μ程度、カット長は3~6mm程度であり、ごく一般的なものを採用することができる。成形品中のガラス繊維平均繊維長は加工工程(押出工程・成形工程)で短くなり150~300μ程度になる。ポリアミド樹脂の強化材に使用する場合の表面処理剤としては一般的にアミノシラン処理されている。ガラス繊維の強化材量としては20~40重量%であり、好ましくは25~35重量%である。20重量%未満であれば強度、剛性が低く反対に40重量%を超えると、良好な成形品外観が得られ難いので好ましくない。

【0012】前記(C-2)のミルドファイバーとは(C-1)のガラス繊維の長さを短くしたものであり、平均粒径は4~20μ程度、カット長は35~80μ程度であり、加工工程(押出工程・成形工程)でほとんど短くならないため成形品中の繊維長は30~75μ程度である。又(C-2)の針状ワラストナイトとは平均粒径は3~40μ程度であり平均繊維長は20~80μ程度のワラストナイトである。これら(C-2)の添加量は8~25重量%好ましくは10~20重量%である。8重量%未満であれば強度、剛性が低く反対に25重量%を超えると良好な成形品外観が得られ難いので好ましくない。

【0013】前記(C-3)の板状晶とはタルク、マイカ、未焼成クレー等が挙げられ、その形状は魚のウロコのような形態を示す。添加量は8~25重量%、好ましくは10~20重量%である。8重量%未満であれば強度、剛性が低く、反対に25重量%を超えると良好な成形品外観が得られ難いので好ましくない。なお(C-3)の板状晶のなかでも強度、剛性の面より特にマイカが優れている。

【0014】本発明(C)成分の強化材の配合量は45

～70重量%であり好ましくは55～65重量%である。45重量%未満の場合は強度、剛性が低くなり反対に70重量%より上になれば良好な成形品外観は得られず、又強度に関しても低下する。本発明の(C)成分中(C-1)が20～40重量%、(C-2)が8～25重量%(C-3)が8～25重量%の範囲内で添加することにより強度剛性が優れしており、しかも成形品表面外観(鏡面表面光沢シボ面均一表面性)が優れる。

【0015】さらに、本発明の無機強化ポリアミド樹脂の水分率が0.05%以下のメルトフローインデックスが4.0g/10分以上で、かつ示差走査熱量計(DSC)で測定した降温結晶化温度(TC2)が、(TC2)≤185℃であることが必要である。メルトフローインデックスは、JIS K-7210に準じて275℃×2160g荷重で測定した値である。また、降温結晶化温度(TC2)の測定は示差走査熱量計(DSC)を用い、窒素気流下で20℃/分の昇温速度にて300℃まで昇温し、その温度で5分間保持した後、10℃/分の速度にて100℃まで降温させることにより測定した。メルトフローインデックスが4.0g/10分未満の場合、良好な成形品外観が得られない。メルトフローインデックスが4.0g/10分以上の無機強化ポリアミド樹脂組成物を得るには、通常よく用いられている相対粘度2.3以上の結晶性ポリアミド樹脂を用いると、前記メルトフローインデックスの範囲に達せず(4.0g/10分未満)、超低粘度(相対粘度1.7～2.2)の結晶性ポリアミド樹脂を使用するかコンパウンド加工時にポリアミド樹脂の分子鎖切断剤を添加する等の処方を採用しても良い。前記ポリアミド樹脂の分子鎖切断剤(減粘剤ともいう)としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が有効であり、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、その添加量は本発明の(A)+(B)+(C)成分の合計100重量部に対し0.1～3重量部前後で、本発明組成物のメルトフローインデックスが4.0g/10分以上になる。ただし、コンパウンド加工条件により分子鎖切断剤の効果は変化し、当然のことながら加工温度が高い程、またコンパウンド時のポリマー滞留時間が長い程効果は優れる。通常、コンパウンド加工温度は240～300℃の範囲内およびコンパウンド時のポリマー滞留時間は15～60秒以内が一般的である。さらに、降温結晶化\*

判定基準；○印：シボ転写性が全面にわたり良好で光沢斑がない。

△印：部分的にシボ転写性が異なり、光沢斑が少しある。

×印：部分的にシボ転写性が大きく異なり、著しく光沢斑があり外装部品として使用できない。

【0020】実施例1～4、比較例1～4  
結晶性ポリアミド樹脂として相対粘度の異なるナイロン6を用い、結晶性ポリアミド樹脂以外のポリアミド樹脂

\* 温度(TC2)が、(TC2)≤185℃を満足しない場合は、組成物の結晶化速度に起因して良好な成形品外観が得られない。

【0016】また、本発明の無機強化ポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤、離型剤、帶電防止剤、難燃剤、顔料、染料あるいは他種ポリマーなども添加することができる。

【0017】本発明の組成物を得る方法としては、上述10した(A)(B)(C)成分その他は、上記配合比率にて任意の配合順序で配合した後、溶融混合される。溶融混合方法は、当業者に周知のいずれかの方法も可能であり、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサー、ロール等が使用できる。なかでも2軸押出機を使用することが好ましい。また、押出加工時破損し易いガラス纖維、針状ワラスト等は、2軸押出機のサイドロより投入することが好ましいが、特に限定されるものではない。

#### 【0018】

20 【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。また、以下の実施例、比較例において示した各特性、物性値は、下記の試験方法で測定した。

【0019】1) 相対粘度(硫酸溶液法)：JIS K-6810に準じて、96%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で測定した。

2) 引張強度：ASTM D-638に準じて測定した。

3) 引張弾性率：ASTM D-638に準じて測定した。

30 4) 鏡面光沢度：鏡面仕上げの100×100×3mm<sup>3</sup>の金型を使用し、樹脂温度280℃、金型温度80℃で成形品を作成し、JIS Z-8714に準じて入射角60度の光沢度を測定した。(数値が高い程、光沢度が良い)

判定は、光沢度92以上：○、光沢度91～75：△、光沢度74以下：×で行なった。

5) シボ面均一表面性：シボ加工された板状の金型(図1にその平面図を示すが、図1において斜線部は樹脂が挿入されない部分である)を使用し、樹脂温度85℃、金型温度80℃で成形し、厚み2.5mmの成形品を作成後、シボ面の表面性を肉眼で判定した。

としてナイロン66、ヘキサメチレンテレフタレート/ヘキサメチレンイソフタレート(6T/6I樹脂)、トルメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とε-

カブロラクタム重合体（TMD-T樹脂）を用いた。また、無機強化材としては市販のガラス繊維（日本板硝子（株）製RES03T-TP64T）を使用、ミルドファイバーとしては日本硝子繊維（株）製のREV-8（繊維径13μ、平均繊維長70μ、表面処理剤アミノシラン）を使用した。また針状ワラストとしてはNYC O社のNYGLOS-8（平均繊維径8μ、平均繊維長130μ）を使用、板状晶のマイカとして（株）レブコ社製のM-325S（平均粒子径18μ、平均アスペク\*

\*ト比20）を使用した。その他離型剤としてモンタン酸カルシウムを各0.4部添加し、表1に示す組成で混合後、35φ2軸押出機を用いてシリンダー温度270℃、スクリュー回転数70r.p.mにてコンパウンドを実施し、ペレットを作成した。得られたペレットは、熱風乾燥機にて水分率0.05%以下になるまで乾燥後、種々特性を評価した。評価結果を表1に示す。

## 【0021】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ナイロン6（相対粘度2.0）	26	26			34	28		
ナイロン6（相対粘度2.3）			26	28			30	
ナイロン6（相対粘度2.6）								26
ナイロン66						12		
6T/6I *1)	14		14	12	6			14
TMD-T/6 *2)		14					10	
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30	60	30
ミルドファイバー		15						15
針状ワラストナイト	15		15	10	15	15		
タルク		15	15		15			15
マイカ	15			20		15		
セバシン酸（減粘剤）			0.6	0.5				
マルトフローインデックス（g/10分）	5.3	4.8	8.6	12.5	5.5	5.5	3.7	2.3
降温結晶化温度(TC2) (℃)	176	183	180	179	190	234	186	180
引張強度 (MPa)	169	178	178	176	183	172	206	159
引張弾性率 (GPa)	18.5	19.0	19.1	18.6	19.2	18.6	21.6	19.4
鏡面光沢度	95(O)	96(O)	96(O)	98(O)	80(△)	40(x)	35(x)	76(△)
シボ面均一表面性	○	○	○	○	△	×	×	×

\*1) 6T/6I : ヘキサメチレンテレフタレート/ヘキサメチレンイソフタレート(エムスジャパン樹脂 グリボリーG21)

\*2) TMD-T/6 : トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とε-カブロラクタム重合体

## 【0022】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリカブロラクタム重合体とポリカブロラクタム重合体以外のポリアミド樹脂および無機強化材を含有する組成物からなり、組成物のマルトフローインデックスおよび示差走査熱量計(DSC)で測定した降温結晶化温度(TC2)を限定することにより、強度・剛性が優れかつ成形品外観(鏡面表面光沢およびシボ面均一表面性)の優れる樹脂組成※

※物を供給することができる。このような優れた性能を有する本発明のポリアミド樹脂組成物は、自動車用途、電機・電子部品用途等エンジニアリングプラスチック用途に好適に使用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明組成物のシボ面均一表面性を評価する際に用いる金型の平面図である。

【図1】

